

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 3 月 18 日 (18.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/022513 A1

(51) 国際特許分類: C07C 43/225, G03F 7/038, 7/004

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011284

(22) 国際出願日: 2003 年 9 月 4 日 (04.09.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-262314 2002 年 9 月 9 日 (09.09.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本電気株式会社 (NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 Tokyo (JP). 株式会社 トクヤマ (TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒

745-0053 山口県 周南市 御影町 1 番 1 号 Yamaguchi (JP).

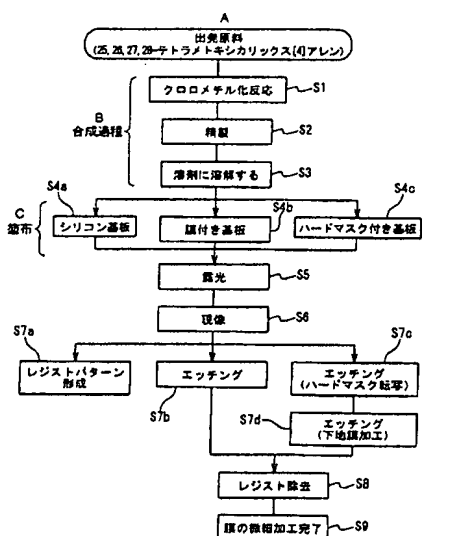
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 落合 幸徳 (OCHIAI, Yukinori) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 石田 真彦 (ISHIDA, Masahiko) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 藤田 淳一 (FUJITA, Junichi) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 小倉 卓 (OGURA, Takashi) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 百田 潤二 (MOMODA, Junji) [JP/JP]; 〒745-0053 山口県 周南市 御影町 1 番 1 号 株式会社 トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 大島 栄治 (OSHIMA, Eiji) [JP/JP]; 〒816-0904 福岡県 大野城市 大池二丁目 15 番 2 1 号 Fukuoka (JP).

[続葉有]

(54) Title: RESIST AND METHOD OF FORMING RESIST PATTERN

(54) 発明の名称: レジスト及びレジストパターン形成方法



A...STARTING MATERIAL
(25,26,27,28-TETRAMETHOXYCALIX[4]ARENES)
B...SYNTHETIC PROCESS
C...COATING
S1...CHLOROMETHYLATION REACTION
S2...PURIFICATION
S3...DISSOLVE IN SOLVENT
S4a...SILICON SUBSTRATE
S4b...SUBSTRATE WITH FILM
S4c...SUBSTRATE WITH HARD MASK
S5...EXPOSURE
S6...DEVELOPMENT
S7a...FORMATION OF RESIST PATTERN
S7b...ETCHING
S7c...ETCHING (TRANSFER OF HARD MASK)
S7d...ETCHING (FABRICATION OF SUBLAYER FILM)
S8...REMOVAL OF RESIST
S9...COMPLETION OF FILM MICROFABRICATION

(57) Abstract: A resist comprising either tetrachloromethyltetramethoxy-calix[4]arene or trichloromethyltetramethoxycalix[4]arene. The resist containing such a component is soluble in solvents that are favorable from the viewpoint of working environment, such as ethyl lactate (EL), propylene glycol monomethyl ether (PGME), propylene glycol monomethyl ether acetate (PGMEA), ethyl propionate, n-butyl acetate and 2-heptanone, and development can be conducted with not only these solvents but also tetramethylammonium hydroxide. Superhigh resolution of 8 nm can be obtained by exposing the resist to electron beams, and various materials can be microfabricated with the use of the resist as a mask. This resist enables providing a photosensitive resist material of high resolution which is soluble in solvents favorable from the viewpoint of working environment and thus can be developed by solvents favorable from the viewpoint of working environment; and a method of exposure or method of microfabrication with the use of the same.

(57) 要約: 本発明によるレジストは、テトラクロロメチルテトラメトキシカルリックス[4]アレンもしくはトリクロロメチルテトラメトキシカルリックス[4]アレンのうちのいずれか一方を含んでいる。こうした成分を含むレジストは、作業環境性のよい溶媒すなわち乳酸エチル(EL)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、プロピオン酸エチル、酢酸-nブチル、2-ヘプタノンなどに可溶で、現像はこれらの溶媒に加えてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドでも可能である。このレジストを電子線で露光する事により8nmの超高解像度が得られ、このレジストをマスクとして、各種の材料を微細加工することができる。こうしたレジストによれば、解像度が高く、作業環境性のよい溶媒に可溶で、作業環境性のよい溶媒により現像できる感光性レジスト材料、それを用いた露光方法ならびに微細加工方法が提供される。



(74) 代理人: 工藤 実 (KUDOH, Minoru); 〒140-0013 東京都品川区南大井六丁目 2 4 番 1 0 号 カドヤビル 6 階
Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

レジスト及びレジストパターン形成方法

5

技術分野

本発明は、半導体デバイス、半導体集積回路に例示される微細な構造体を形成するためのパターン形成やエッチングに使用されるレジストに関する。本発明は特に、放射線照射露光用のレジストに関する。

10

背景技術

微細パターン形成技術は、半導体デバイスもしくは半導体集積回路の形成技術として急速に発展してきた。パターンの微細化により、個々の半導体デバイスの高性能化すなわち高速化、低消費電力化が成し遂げられてきた。さらに、デバイスの集積度が上がることにより高機能な半導体集積回路が実現されてきた。現在、回路寸法（幅）が130 nm程度の半導体集積回路が量産されている。

半導体集積回路に用いられるデバイスは、シリコンを基板に用いている。このようなデバイスが動作する寸法の微細化限界は5 nm程度であると言われている。半導体デバイスもしくは集積回路の形成には、従来光露光が用いられている。現在は波長256 nmのフッ化クリプトンレーザを用いた光露光が行われている。パターンの微細化に対応するために、より短い波長の光が用いられることが求められている。次世代の光露光に用いられることが期待されている光として、波長195 nmのフッ化アルゴンレーザが例示される。さらに次世代の光露光に用いられることが期待されている光として、波長154 nmのフッ素レーザが例示される。さらに将来は、波長11~13.5 nmの極端紫外光露光、波長1 nmほどのX線露光などが用いられる可能性がある。

一方、デバイスそのものの開発は、量産前に始めておく必要があるため、スループットは低いが汎用性のある電子線露光技術が使われている。電子線

露光技術としては、マスクを用いた比較的スループットの高い方式が実用化されており、解像度は50 nm程度である。その一方、細く絞った電子線を用いる電子線露光は、任意のパターンが形成できる実用性と超高解像度が両立した露光技術であり、50 nm以下の解像度が容易に得られ、量子サイズ効果の研究や超微細トランジスタの試作に用いられている。電子ビームの直径は、細いものでは1 nmほどであるが、最小パターンはレジストの解像度で決まり、実用性の高い有機分子を用いたレジストではポジ型のポリメチルメタアクリレート（PMMA）で10 nm程度である。

10 特開2001-281864号公報、及び特開2002-49153号公報には、ネガ型及びポジ型レジスト組成物としてポリエチレン基を基本骨格として用いたものが提案されている。

特公平6-53819号公報、特公平7-23340号公報、及び特開2000-330281号公報には、10 nm程度の分解能を持つネガ型のレジストとしてカリックスアレーンレジストが提案されている。

15 特許第2792508号公報には、上述のカリックスアレーンレジストは、アセチル化により溶媒に可溶となることが示される。またこのカリックスアレーンレジストは、クロロ化によって、放射性に対する感度が高くなることが示されている。このカリックスアレーンレジストによりネガ型レジストを用いて10 nmレベルのパターン形成が容易に行われる。

20 長崎等：「テトラヘドロン」、第48巻、797～804頁、1992年には、レジスト材料であるCMC4AOMe又はCMC3AOMeの合成方法が示されている。

発明の開示

25 上述したように、カリックスアレーンは、ネガ型レジストとして働き、10 nmほどの解像度が得られる超高解像度レジストとして有用である。しかし、このレジスト材料が溶解する溶媒はジクロロベンゼン、モノクロロベンゼンなどの塩素を含有した有機溶媒であり、現像にはキシレンなどの有機溶媒が使用される。これらの塩素を含有した溶媒は、オゾン層破壊物質として

使用が禁止される方向にあり、また作業環境上好ましくないとして使用が禁止される方向である。

これら溶媒や現像液はパターン形成プロセスにおいて大量に使用するとともに揮発性であるため完全に回収することが難しく、そのため半導体集積回路

5 路などの量産現場では使用が許可されない。

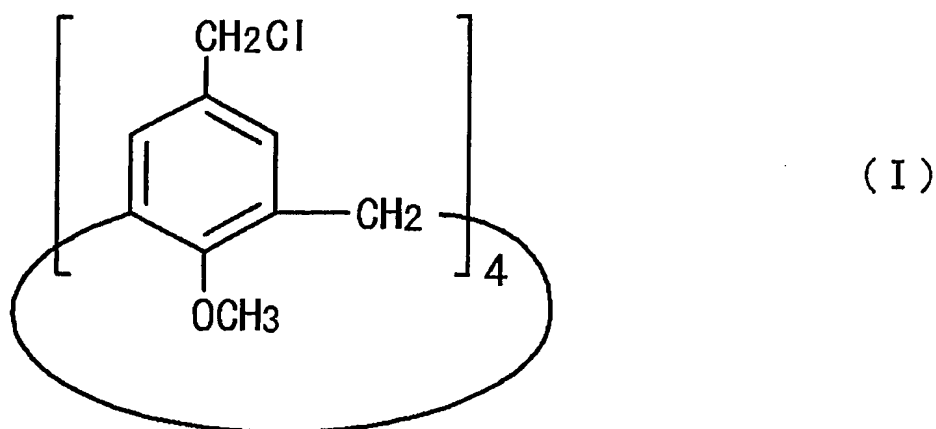
このように従来のカリックスアレーンは、溶媒ならびに現像液を大量に消費する量産工場では使用できず、半導体デバイスの製造に用いることが難しい。さらに、近年はナノテクノロジーへの期待が高まり、10 nm以下の超微細パターンに対する要求が高まり、従来のカリックスアレーンの解像度の

10 不足が指摘されるようになった。

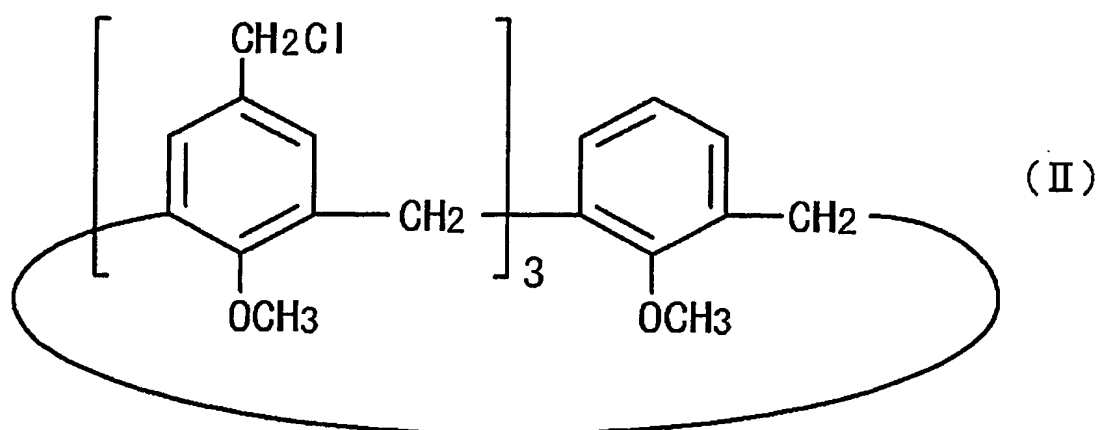
そこで、本発明の技術的課題は、従来のカリックスアレーンより高解像度であり、作業環境上比較的問題の少ない、作業環境性のよい溶媒に可溶で、ならびに該溶媒を含む現像液を用いて現像することができるレジスト材料、それを用いた露光方法並びに微細加工方法を提供することにある。

15 本発明では、上記課題を解決するために、カリックスアレーン誘導体を種々合成し検討した結果、下記化1式の構造式(I)で表される5, 11, 17, 23-テトラクロロメチル-25, 26, 27, 28-テトラメトキシカリックス[4]アレーン(CMC4AOMe)と、下記化2式の構造式(II)で表される5, 11, 17-トリクロロメチル-25, 26, 27, 28-
20 テトラメトキシカリックス[4]アレーン(CMC3AOMe)組成物との内の少なくとも一方を含むレジストが有望であることを見出した。

【化1】



【化 2】



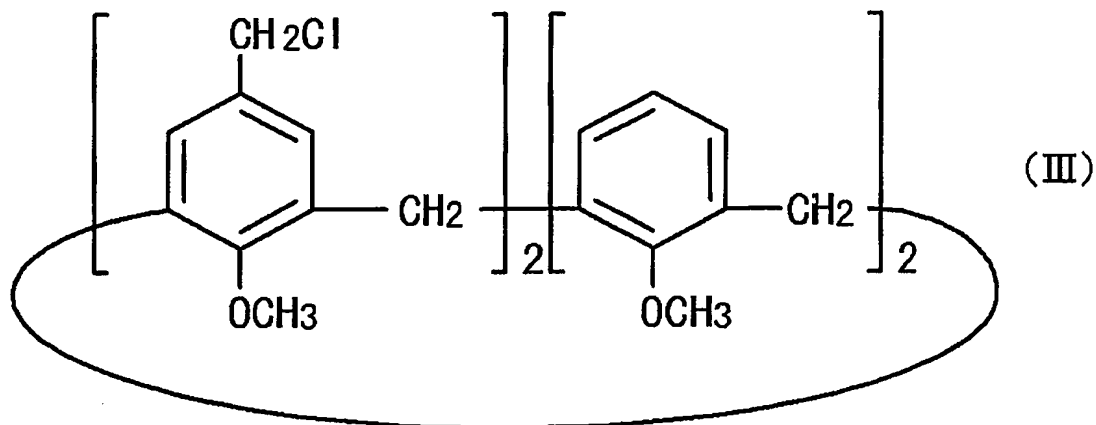
本発明によれば、上記化 1 式の構造式 (I) で表される 5, 11, 17, 23-テトラクロロメチル-25, 26, 27, 28-テトラメトキシカリックス [4] アレーン (CMC 4 AOMe) と、上記化 2 式の構造式 (II) で表される 5, 11, 17-トリクロロメチル-25, 26, 27, 28-テトラメトキシカリックス [4] アレーン (CMC 3 AOMe) との内の少なくとも一方を含むカリックスアレーン組成物が提供される。

また、本発明によれば、上記化 1 式の構造式 (I) で表される 5, 11, 17, 23-テトラクロロメチル-25, 26, 27, 28-テトラメトキシカリックス [4] アレーン (CMC 4 AOMe) ならびに上記化 2 式の構造式 (II) で表される 5, 11, 17-トリクロロメチル-25, 26,

27, 28-テトラメトキシカリックス[4]アレーン(CMC3AOMe)の内の少なくとも一方を含むレジストが提供される。

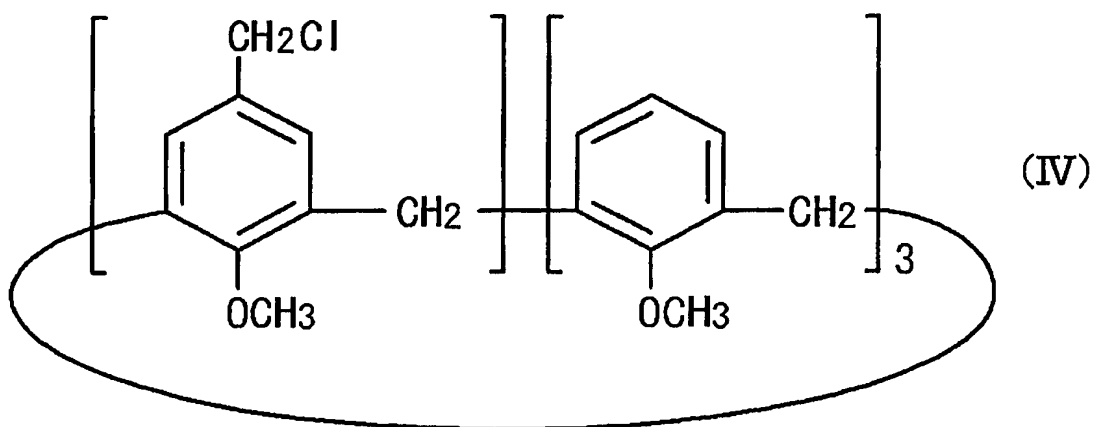
また、本発明によれば、前記レジストに加えて、さらに下記化3式の構造式(III)で表される5, 11-ジクロロメチル-25, 26, 27, 28-テトラメトキシカリックス[4]アレーン(CMC2AOMe)と、下記化4式の構造式(IV)で表される5-モノクロロメチル-25, 26, 27, 28-テトラメトキシカリックス[4]アレーン(CMC1AOMe)との内の少なくとも一方を含むレジストが提供される。

【化3】



10

【化4】



また、本発明によれば、上記いずれかのレジストに加えて、さらにオリゴ

マーもしくは高分子との内の少なくとも一方を含むレジストが提供される。

また、本発明によれば、上記いずれか一つのレジストにおいて、電子ビーム、X線、イオンビーム、原子ビームの内の少なくとも一つを照射することにより感光されるレジストが提供される。

- 5 また、本発明によれば、上記いずれかのレジストにおいて作業環境性のよい溶媒を溶媒とするレジストが提供される。

- また、本発明によれば、作業環境性のよい溶媒を溶媒とする上記のレジストを基板に塗布するステップと、基板に塗布されたレジストを放射線に露光するステップと、そのレジストの現像を行うステップとを具備するレジスト
10 パターン形成方法が提供される。

露光に用いられる放射線は、電子ビーム、X線、イオンビーム、原子ビームの内の少なくとも一つである。

- また、本発明によるレジストパターン形成方法において、作業環境性のよい溶媒は、乳酸エチル（EL）、プロピレングリコールモノメチルエーテル
15 （PGME）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピオン酸エチル、酢酸-nブチル、2-ヘプタノンの内の少なくとも一種を含む。現像液は、乳酸エチル（EL）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピオン酸エチル、酢酸-nブチル、2
20 -ヘプタノン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシドの内の少なくとも一種を含む。

- また、本発明によれば、上記いずれか一つのレジストパターン形成方法を用いてレジストパターンを形成するステップと、前記レジストパターンをマスクとして基板に対する加工を行うステップとを具備する微細加工方法が提
25 供される。

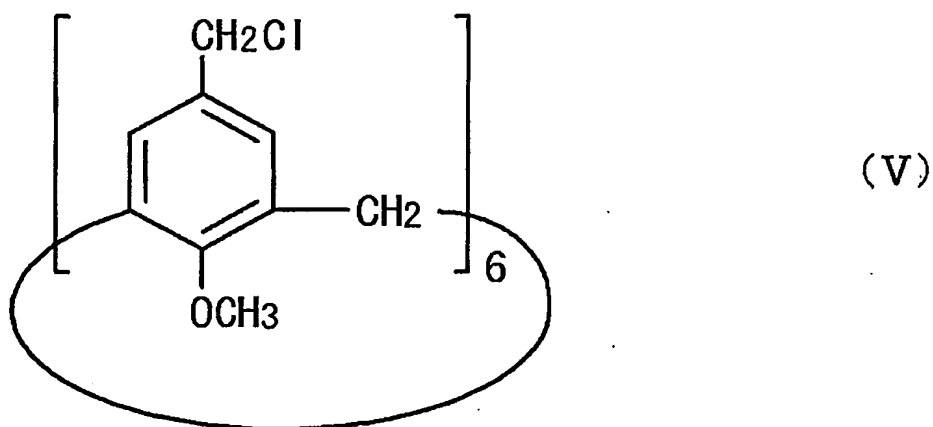
（作用）

本発明のレジストに使用される上記化1式の構造式（I）で表されるカリックスアレーン（CMC4AOMe）は、ベンゼン環数が4個である。これに対して、特許第2792508号公報に開示され下記化5式の構造式（V）

に示される 5, 11, 17, 23, 29, 35-ヘキサクロロメチルー 37, 38, 39, 40, 41, 42-ヘキサメトキシカリックス [6] アレーン (CMC 6 AOMe) は、ベンゼン環数が 6 個であり相違している。

また、本発明のレジストに使用される上記化 2 式の構造式 (I I) で表される CMC 3 AOMe の場合、4 つのベンゼン環中 3 つのベンゼン環にクロロメチル基が結合し、4 つのベンゼン環にメトキシ基が結合しており、CMC 6 AOMe とは構造が相違している。

【化 5】



10 本発明のレジストに使用されるカリックスアレーン化合物は CMC 6 AOMe と比較し、多くの点で作用が異なっており、実用的に有用である。

まず、本発明の化合物は、従来のヘキサクロロメチルーヘキサメトキシカリックス [6] アレーンと比較し、分子量が小さいためさらに高い解像度を有しており、超微細パターン形成が可能で、半導体デバイス試作や製造のみならず、バイオチップなどのナノテクノロジー全般の有意な材料である。本発明
15 の材料をレジストとして用いてパターンを形成したのち、本レジストパターンをマスクとしてエッチング加工を施すことにより、レジストの下地材料を加工し、下地材料を微細加工することができる。

さらに、本発明の化合物又は組成物は、多くの作業環境性にすぐれた溶媒
20 [いわゆる安全溶媒] に可溶である。具体的には乳酸エチル (EL)、プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)、プロピレングリコール

- モノメチルエーテルアセテート (PGMEA)、プロピオン酸エチル、酢酸
-nブチル、2-ヘプタノンなどの半導体量産工場で使用が許されるこれら
の溶剤に可溶である。これらの溶剤は、一般に市販されている多くのレジス
ト材料の溶媒でもある。そして、これらの溶剤に溶かした溶液は、スピンコ
ーティングによって、シリコンなどの半導体基板上に薄く均一な膜を形成す
ることができる。そして、形成した膜を電子線などで露光し現像することに
より微細なパターンを形成することができる。このとき用いることができる
現像液は、CMC 6 AOMeの現像液として用いたキシレンが使えることは
勿論、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)、
10 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)、プロ
ピオン酸エチル、酢酸-nブチル、2-ヘプタノンなどの作業環境性のよい
溶媒で現像することができる。さらに半導体量産現場で用いられている一般
のレジストの現像液であるテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド
(TMAH) で現像することができる。
- 15 さらに、本発明のレジストをCMC 4 OMeとCMC 3 OMeの混合物を
主成分として構成した組成物の場合、溶剤への溶解性が向上し、エッジラフ
ネスが改良されシャープなパターンを得ることができる。CMC 4 AOMe
とCMC 3 AOMeの組成比としては、99.5 : 0.5 ~ 0.5 : 99.
5の範囲であり、好ましくは99 : 1 ~ 1 : 99であり、さらに好ましくは
20 95 : 5 ~ 5 : 95での範囲である。またこれの組成物以外に他の種類のカ
リックスアレーン類や高分子が含まれても良く、同様に溶解性が向上しエッ
ジラフネスが改善される。
- 本発明のCMC 4 AOMe又はCMC 4 AOMeとCMC 3 AOMeが含
まれる組成物は、安全溶媒に可溶であること、安全溶媒ならびにテトラメチ
25 ルアンモニウムハイドロオキシドで現像できるという有用な性質を有し
ている。これにより作業環境上問題が少ないため、シリコンデバイスなどの
レジストを消費する量産現場においても使用に問題なく、実用的なレジスト
材料である。

本発明の放射線レジストは、10 nm以下のパターンが形成できるほど高

解像度であり、半導体デバイスの微細化や量子効果の研究、バイオチップの製作などナノテクノロジーの有力な材料を提供することができる。

また、本発明の放射線レジストは、作業環境性がよく乃至は環境負荷の少ない溶媒に可溶であるので、特にレジストを大量に使用する半導体量産現場
5 などで使用することが可能である。

図面の簡単な説明

F i g . 1 は、本発明の実施の形態によるレジストの合成方法ならびに微細パターン形成方法を示す工程図である。

10 F i g . 2 は、本発明の実施の形態によるレジストの露光特性の一例を示す図である。

F i g . 3 は、本発明の実施の形態によるレジストを電子線で露光し現像して得られた線パターンの一例を示した電子顕微鏡写真であり、基板はシリコン、現像はキシレンで行っている。

15 F i g . 4 は、本発明の実施の形態によるレジストを電子線で露光し現像して得られた線パターンの一例を示した電子顕微鏡写真で、基板はシリコン、現像は乳酸エチルで行っている。

発明を実施するための最良の形態

20 以下、本発明を実施するための最良の形態について図面を参照しながら説明する。

F i g . 1 は本発明の実施の形態によるレジストの合成及び微細パターンの形成方法を示す工程図である。F i g . 1 を参照すると、レジスト材料であるCMC 4 A O M e 又はCMC 3 O M e は、前述の長崎等：「テトラヘド
25 ロン」、第48巻、797～804頁、1992年に開示された方法を用いて合成される。

まず、原料である25, 26, 27, 28-テトラメトキシカリックス〔4〕アレーンを、50倍量のジオキサンに溶解し、40モル倍のパラホルムアルデヒド、5倍量の酢酸、10倍量の濃塩酸、10倍量の85%リン酸を加え、

100℃で8時間加熱攪拌する。反応後、反応液を氷水に注入し、析出する白色固体を濾取する。

合成過程として、前記固体をクロロホルムに溶解し、水を加え、水相が中性になるまで、洗浄する。クロロホルム相を硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮し、組成物を得る（ステップS1）。この組成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒／酢酸エチル：ヘキサン＝1：7）により精製する（ステップS2）。

精製して得られたカリックスアレーンの誘導体を、必要に応じて適当な混合比で混合し組成物とする。またオリゴマー（例示：低分子量のポリスチレン）やポリマー（例示：PMMA、高分子量のポリスチレン）を添加し混合する。添加量は、1パーセントから99パーセントの範囲で可能である。好ましくは添加量は、1パーセントから50パーセントの範囲である。

次に、合成して得られた材料もしくは組成物を、溶剤に溶かす（ステップS3）。

ここで、溶剤には、先に述べたように非安全溶媒であるモノクロロベンゼンもしくはジクロロベンゼンに溶かすことも可能であるが、本材料の特徴である安全溶媒に可溶であること、すなわち乳酸エチル（EL）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピオン酸エチル、酢酸-nブチル、2-ヘプタノンなどに溶かし込む。十分に溶かすためにスタイラーなどを用いて攪拌することは有効である。溶解する溶剤はここに上げた溶剤に限定されるものではない。

次に、塗布工程として、溶かした溶液を、回転塗布法によりシリコン基板などの被加工物に塗布する。基板の材質としては、シリコン基板（ステップS4a）、膜付き基板（ステップS4b）、ハードマスク付基板（ステップS4c）が例示される。塗布膜厚は回転数により制御される。回転塗布後は溶剤を飛散されるためにプリベークと呼ばれる加熱工程を行うこともある。加熱は例えば80℃から170℃程度の温度で窒素雰囲気中のオープンもしくはホットプレートなどで加熱する。時間は1分程度から数時間程度である。

このプロセス条件は所望の加工処理に最適な条件を選択することが望ましい。代表的な塗布条件は回転数 3 0 0 0 r p m で 3 0 秒から 1 分間回転すると、プリベーク後膜厚 3 0 n m 程度が得られる。この膜厚は、加工対象物とレジストのエッチング比や、エッチング深さにより適当に変えることが望ましい。

- 5 塗布する基板は、シリコン基板のみ、シリコンにシリコン酸化膜、ポリシリコンの膜、アルミの膜がついたものなどが可能である。これ以外にも必要に応じて被加工膜を選択することができる。また非加工膜の加工深さが深い場合や、エッチング速度が高くない場合は、ハードマスクと称する中間膜を被加工膜の上に形成しておく。レジストで形成したパターンをこの中間膜に一旦転写し、エッチング耐性の高い中間膜をマスクとして、さらのその下の被加工物を効率的にエッチング加工することができる。ハードマスクとしては、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜などの膜がよく用いられる。
- 10

- 次に、塗布後、レジスト膜を放射線で露光する（ステップ S 5）。微細なパターンを形成する場合は、電子線で露光する事が多い。電子線は、ビーム径を数 n m 程度まで細くでき、超微細パターンを形成するには好適である。
- 15
- また電子線以外にも、一般の光露光で用いられている紫外線、X線、極端紫外線（EUV）、イオンビーム、原子ビームなどで露光することも可能である。

- 次に露光したレジスト膜を現像する（ステップ S 6）。現像には、レジスト材料の溶媒として用いた乳酸エチル（EL）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピオン酸エチル、酢酸-nブチル、2-ヘプタノンやテトラメチルアンモニウムヒドロオキシド、キシレンなどが用いられる。基本的に露光部と未露光部の溶解速度が異なる溶媒が現像液として用いられる。現像は、露光したレジストもしくは試料を現像液に 3 0 秒から数分程度浸漬するか現像液に接触させる。本レジストは、照射した放射線量が増えると現像液に溶けづらくなり、パターンが形成される。このように本レジストはネガ型レジストとして働く。
- 20
- 25

F i g . 2 は本発明の実施の形態によるレジストの露光特性の一例を示す

図であり、レジストは5, 11, 17, 23-テトラクロロメチル-25, 26, 27, 28-テトラメトキシカリックス[4]アレーン(CMC4AOMe) / 5, 11, 17-トリクロロメチル-25, 26, 27, 28-テトラメトキシカリックス[4]アレーン(CMC3AOMe) = 7/3の組成物であり、その組成物を乳酸エチルに溶解し、加速50 kVのガウシアン電子ビームで露光し、乳酸エチルもしくはキシレンで現像した。横軸は、電子線照射量、縦軸は現像後の膜厚を示している。

Fig. 2を参照すると、これに示される特性は、構造式(I)の5, 11, 17, 23-テトラクロロメチル-25, 26, 27, 28-テトラメトキシカリックス[4]アレーン(CMC4AOMe)ならびに5, 11, 17-トリクロロメチル-25, 26, 27, 28-テトラメトキシカリックス[4]アレーン(CMC3AOMe)が分子数比で7:3の割合に混合したものである。照射した電子線は加速電圧50 kVのガウシアンビーム型電子線である。溶媒には乳酸エチルを用い、現像は乳酸エチルとキシレンを用いている。比較のためにCMC6AOMeの特性も示している。電子線照射量が増えるに従い、現像後も現像液に溶けずにレジスト膜が残るようになる。乳酸エチル、キシレンとも1 mC/cm²程度の照射量で半分程度の膜厚が残るようになり、2 mC/cm²程度の照射量ではほぼ塗布時の膜厚が残るようになる。塗布時の膜厚が残る露光量を一般的にレジストの感度と呼ぶ。キシレン現像より乳酸エチル現像の方が若干感度が高い。比較のためのCMC6AOMeはさらに感度が高いことがわかる。この理由は、分子量の違いにより、分子量の小さいCMC4AOMe又はCMC4AOMeとCMC3AOMeの組成物の方が同じ重合度をえるためにより多くの電子線照射が必要であったと考えられる。

Fig. 2に示したレジストの感度は、一般的な市販されているレジストの感度度比較すると低い。しかし、高解像度になるほど感度は低下する傾向にあり、クロル化していないMC6AOAcの感度は10 mC/cm²と悪く、本レジストは高解像度であるにも関わらず比較的高い感度を有している。

Fig. 3及びFig. 4は本発明の実施の形態による現像後のレジスト

パターンの一例を示す電子顕微鏡写真で、F i g. 3はキシレン現像、F i g. 4は乳酸エチルで現像したもので基板はシリコンである。50 k Vのガウシアンビームを用い一本線描きで露光した線パターンである。いずれの例でも線幅は約8 nm程度で非常に高解像度である。F i g. 3ならびにF i g. 4で示すレジストパターンは、構造式 (I) の5, 11, 17, 23-テトラクロロメチルー25, 26, 27, 28-テトラメトキシカリックス [4] アレーン (CMC 4 A O M e) ならびに化2の5, 11, 17-トリクロロメチルー25, 26, 27, 28-テトラメトキシカリックス [4] アレーン (CMC 3 A O M e) が分子数比で7 : 3の割合に混合したものであり、高感度で、線幅8 nmの高解像度パターンが得られている。

また、レジストの組成物としては、化4式又は化2式の構造式 (I V) に示す5-モノクロロメチルー25, 26, 27, 28-テトラメトキシカリックス [4] アレーンもしくは化3に示す5, 11-ジクロロメチルー25, 26, 27, 28-テトラメトキシカリックス [4] アレーンが、前記構造式 (I) の組成物に、どちらか一方もしくは両方が混合しているものでも良い。またさらにはカリックスアレーン以外の適度な分子量のオリゴマー（例示：低分子量のポリスチレン）や有機高分子化合物（例示：PMMA、高分子量のポリスチレン）が混合していても良い。混合量は、0.01%の微量な混合から30%ほどの範囲である。これらの組成からなるレジストも、安全溶媒に可溶で、放射線に対して感度があり、安全溶媒で現像できて微細パターンを形成でき、微細形状の作製に用いることができる。

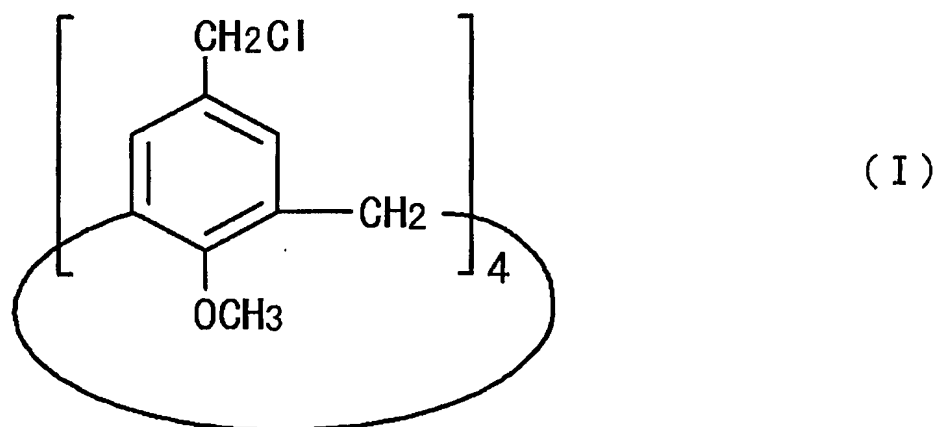
以上に説明したように、本レジストを用いて微細なレジストパターンが形成される。この後、必要な場合は、このレジストパターンをマスクとして、下地がエッチング加工される。エッチングの方法としては、プラズマやイオンを用いたドライエッチングと溶液を用いたウエットエッチングがある。微細な形状を精度良く形成するためにはドライエッチングが一般に用いられる。例えば、アルゴンイオンを用いたスパッタもしくはミリングにより下地の被加工物がエッチング加工される。より効率的にエッチングするためには、反応性イオンエッチングが用いられ、被加工物の材料に応じて用いられイオン

- すなわちガス種やガスの混合比が変えられる。例えば、シリコン酸化膜のエッチングには、フッ素系のガスや臭素系のガスが用いられる。あるいは砒化ガリウム（GaAs）などの化合物系のエッチングには塩素系のガスが用いられる。具体的には CF_4 、 CHF_3 、 CClF_2 、 BCl_3 、 CBrF_3 、
- 5 SF_6 などのガス、あるいはそれらのガスに酸素やアルゴンガスが混合されたガスが用いられる。こうしたガス種やそれらの混合の組み合わせは多数ある。また目的とする加工物のエッチング速度がレジストマスクのエッチング速度と比較しあまり速くないもしくは遅い場合は、エッチング耐性の高い中間膜にレジストパターンが一旦転写され、この中間膜をマスクとして下地が
- 10 加工される。この場合、レジストパターンを中間膜に転写するときには、レジストとのエッチング速度比が取れるガス種が用いられる。中間膜をマスクとして下地をエッチングするときには、ガス種を変えて、中間膜と下地とのエッチング速度比がとれるガス種が用いられる。またイオンやプラズマを生成する方法は多種あり、そのいずれも適用可能である。

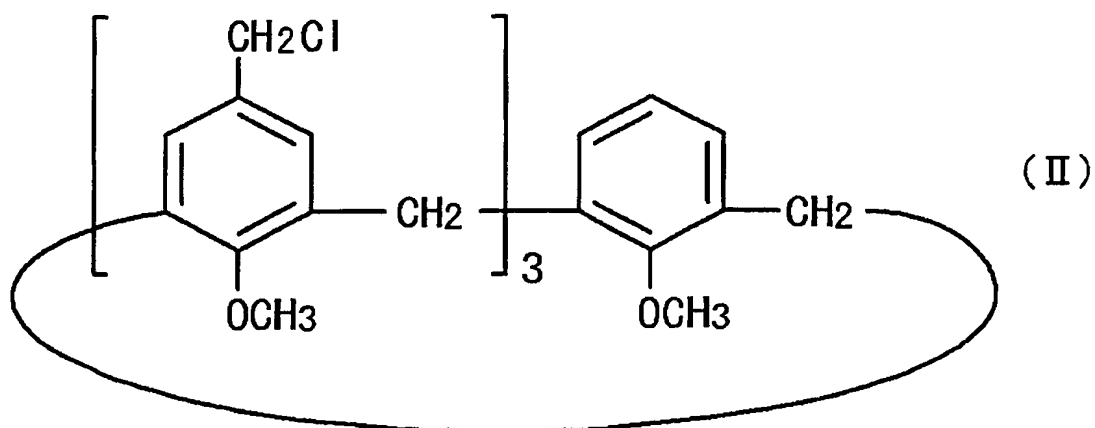
請求の範囲

1. 下記化1式の構造式(I)で表される5, 11, 17, 23-テトラクロロメチル-25, 26, 27, 28-テトラメトキシカリックス[4]アレーン(CMC4AOMe)と、下記化2式の構造式(II)で表される5, 11, 17-トリクロロメチル-25, 26, 27, 28-テトラメトキシカリックス[4]アレーン(CMC3AOMe)との内の少なくとも一方を含むカリックスアレーン組成物。

【化1】



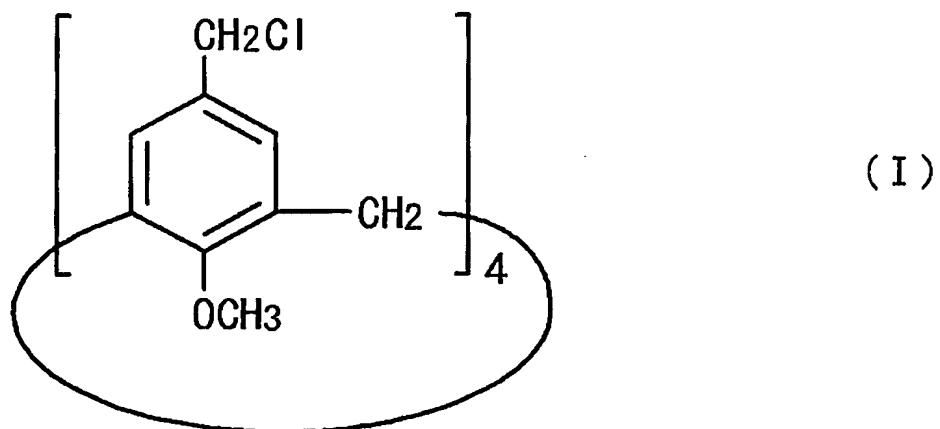
10 【化2】



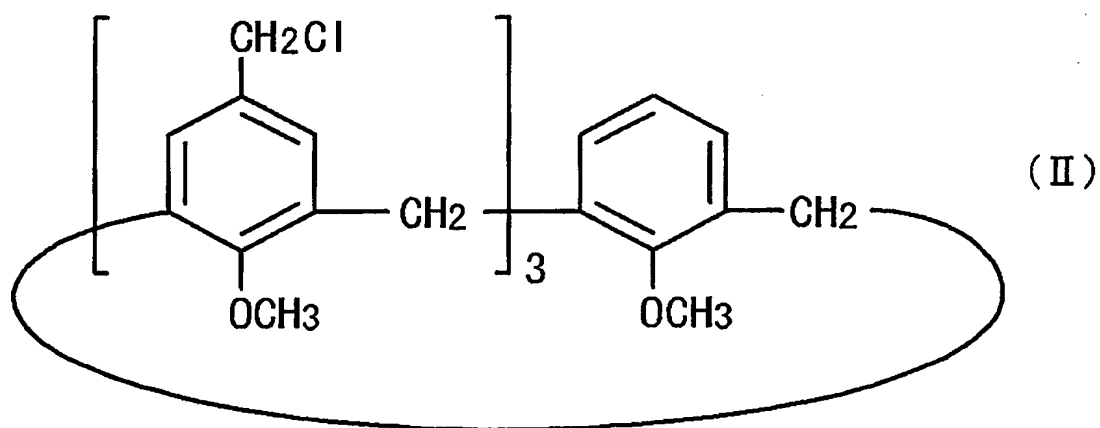
2. 下記化3式の構造式(I)で表される5, 11, 17, 23-テトラ

クロロメチル-25, 26, 27, 28-テトラメトキシカリックス[4]アレーン(CMC4AOMe)と、下記化4式の構造式(II)で表される5, 11, 17-トリクロロメチル-25, 26, 27, 28-テトラメトキシカリックス[4]アレーン(CMC3AOMe)との内の少なくとも一方を含むレジスト。

【化3】



【化4】



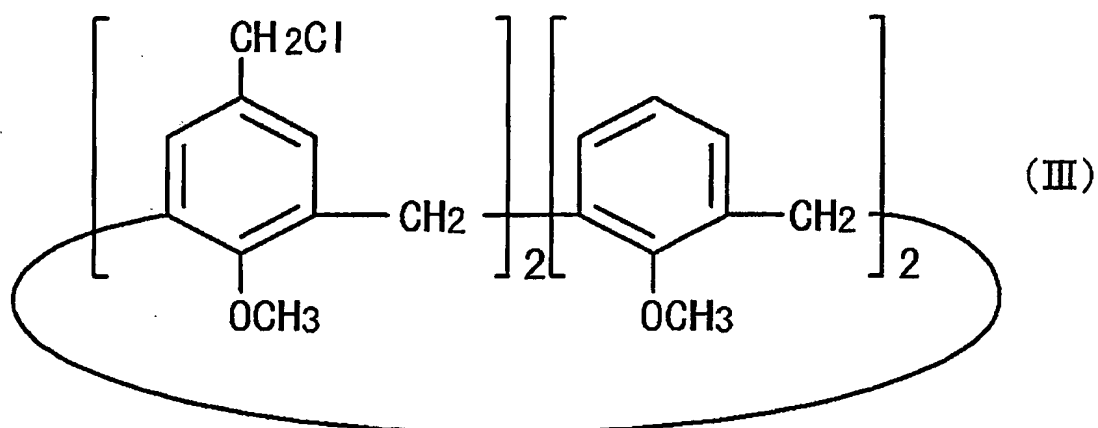
10

3. 請求項2に記載されたレジストにおいて、

さらに、下記化5式の構造式(III)で表される5, 11-ジクロロメチル-25, 26, 27, 28-テトラメトキシカリックス[4]アレーン

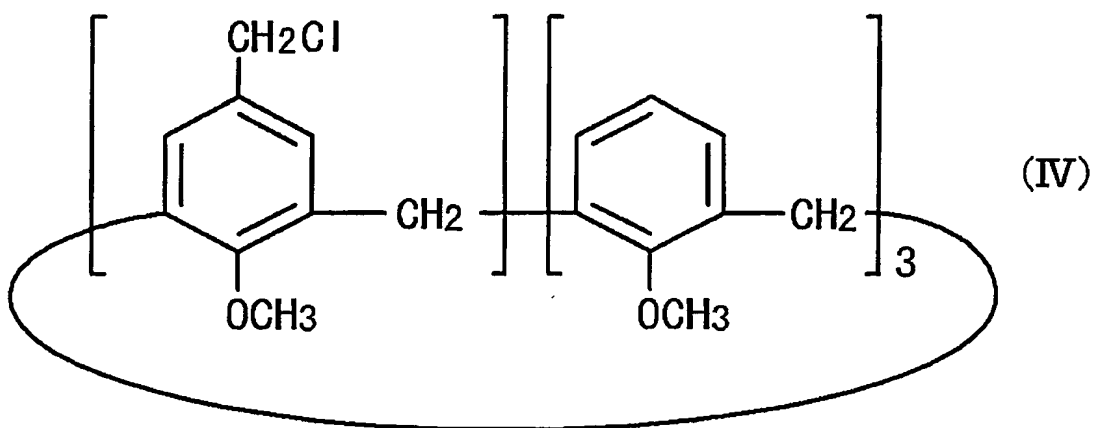
(CMC 2 AOMe) と、下記化 6 式の構造式 (I V) で表される 5-モノクロロメチル-2,5,26,27,28-テトラメトキシカリックス [4] アレーン (CMC 1 AOMe) との内の少なくとも一方を含むレジスト。

【化 5】



5

【化 6】



4. 請求項 2 又は 3 に記載されたレジストにおいて、

10 さらに、オリゴマーと有機高分子化合物との内の少なくとも一方を含むレジスト。

5. 請求項 2 から 4 の内のいずれか一つに記載されたレジストにおいて、

電子ビーム、X線、イオンビーム、原子ビームの内の少なくとも一つを照射することにより感光されるレジスト。

6. 請求項 2 から 5 の内のいずれか一つに記載されたレジストにおいて、
- 5 前記レジストは、乳酸エチル (EL)、プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)、プロピオン酸エチル、酢酸-nブチル、2-ヘプタノンから選択された少なくとも一つを溶媒とするレジスト。
- 10 7. 請求項 6 に記載されたレジストを基板に塗布するステップと、
前記レジストを放射線に露光するステップと、
前記レジストの現像を行うステップ
とを具備する
レジストパターン形成方法。
- 15 8. 請求項 7 において、
前記放射線は、電子ビーム、X線、イオンビーム、原子ビームのうちのいずれかである
レジストパターン形成方法。
- 20 9. 請求項 7 又は 8 に記載されたレジストパターン形成方法において、
前記現像は、乳酸エチル (EL)、プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)、プロピオン酸エチル、酢酸-nブチル、2-ヘプタノン、テト
25 ラメチルアンモニウムハイドロオキシドの内の少なくとも一種を含む現像液を用いて行われる
レジストパターン形成方法。
10. 請求項 7 から 9 の内のいずれか一つに記載されたレジストパターン

形成方法を用いてレジストパターンを形成するステップと、

前記レジストパターンをマスクとして前記基板に対する加工を行うステップ

とを具備する

5 微細加工方法。

Fig. 1

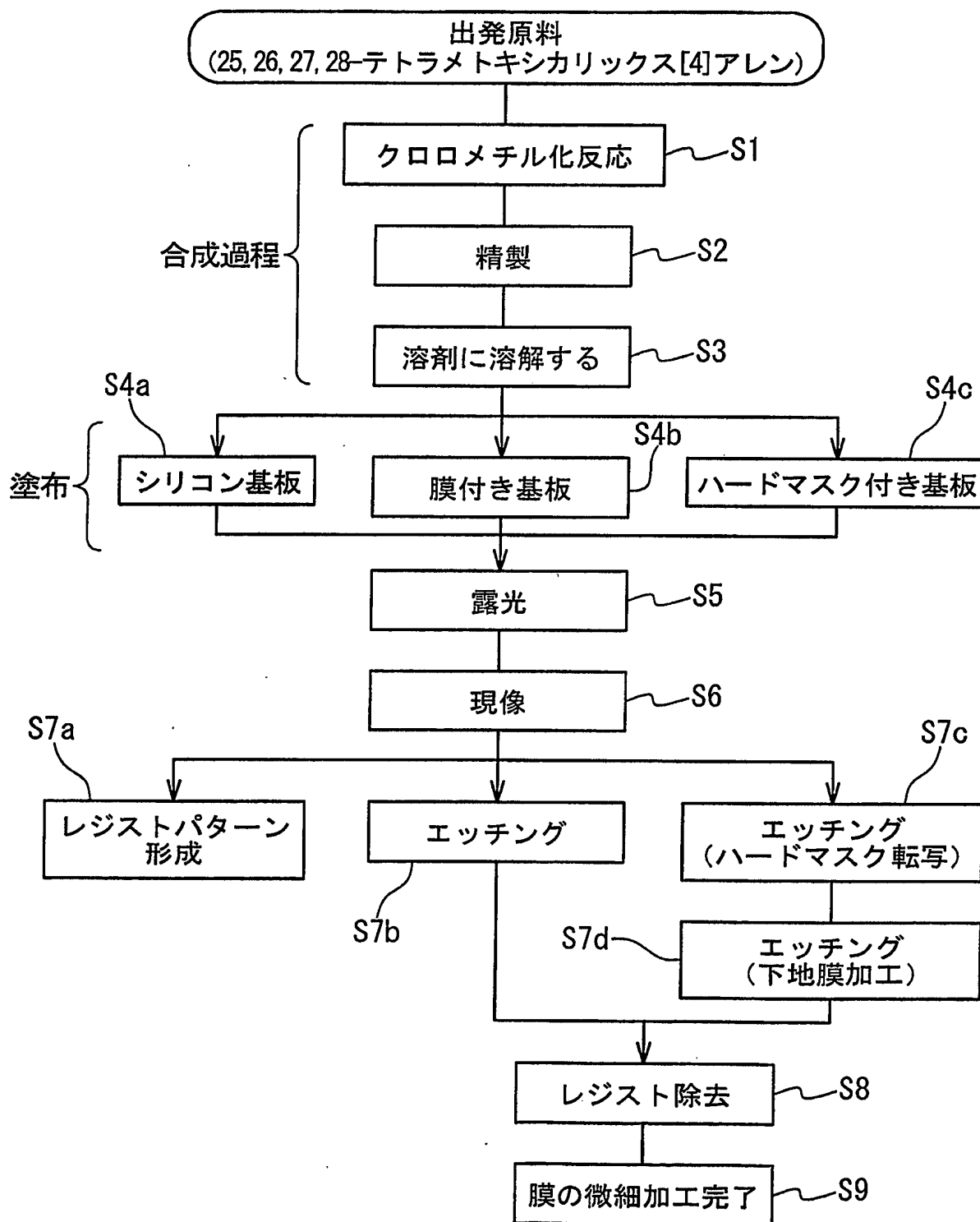


Fig. 2

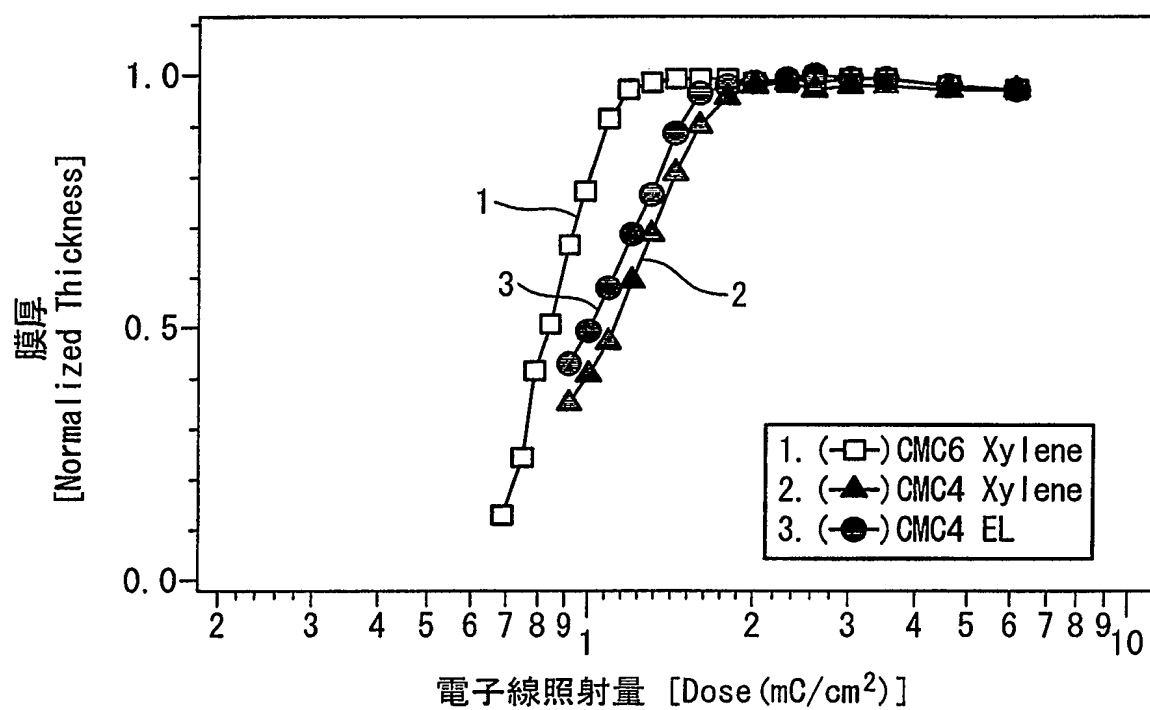
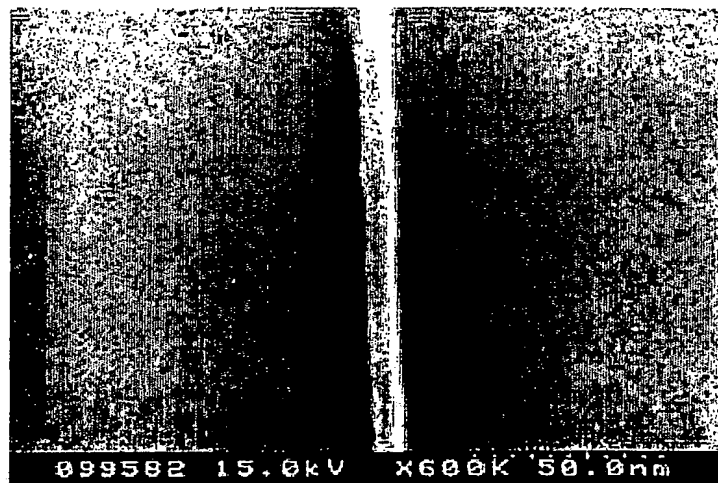
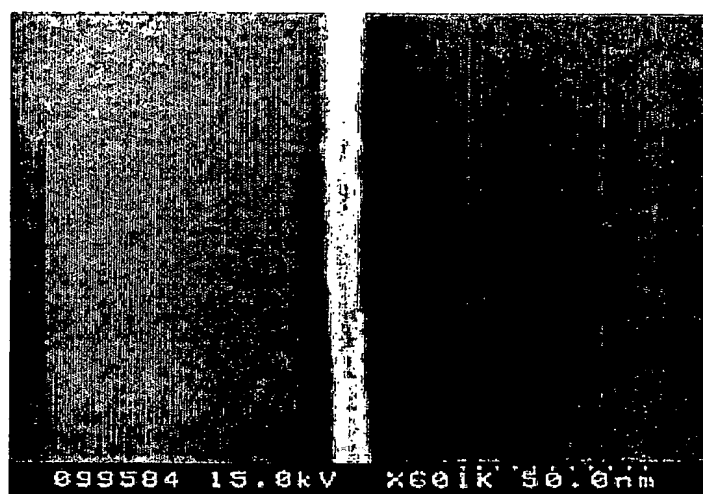


Fig. 3



F i g . 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11284

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C43/225, G03F7/038, 7/004

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C43/225, G03F7/038, 7/004

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JICST FILE (JOIS), CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	NAGASAKI T. et al., 'Novel Conformational Isomerism of Water-Soluble Calix[4]arenes', Tetrahedron, 1992, Vol.48, No.5, pages 797 to 804	1 2-10
A	US 5702620 A (NEC Corp.), 30 December, 1997 (30.12.97), & JP 9-236919 A	1-10
P,X P,A	JP 2003-192649 A (Tokuyama Corp.), 09 July, 2003 (09.07.03), Table 1(CA2 material), (Family: none)	1 2-10
P,X	ISHIDA, M. et al., 'Sub-10-nm-Scale Lithography Using p-chloromethyl-methoxy-calix[4]arene Resist', Jpn.J.Appl.Phys., 2003, Vol.42, pages 3913 to 3916	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 November, 2003 (10.11.03)

Date of mailing of the international search report
02 December, 2003 (12.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C43/225, G03F7/038, 7/004

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C43/225, G03F7/038, 7/004

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JICSTファイル (JOIS), CA (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	NAGASAKI T. et al., 'Novel Conformational Isomerism of Water-Soluble Calix[4]arenes', Tetrahedron, 1992, Vol. 48, No. 5, p. 797-804	1 2-10
A	US 5702620 A (NEC Corporation) 1997. 12. 30 & JP 9-236919 A	1-10
P, X P, A	JP 2003-192649 A (株式会社トクヤマ) 2003. 07. 09, 表 1 (CA2 原料) (ファミリーなし)	1 2-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 11. 03

国際調査報告の発送日

02.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松本 直子

4H

9546

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	ISHIDA M. et al., 'Sub-10-nm-Scale Lithography Using p-chloromethyl-methoxy-calix[4]arene Resist', Jpn. J. Appl. Phys., 2003, Vol. 42, p. 3913-3916	1 - 10